

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-237927

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 51/00			H 0 1 L 29/28	
C 2 3 C 18/08			C 2 3 C 18/08	
H 0 1 L 21/20			H 0 1 L 21/20	
21/368			21/368	L
31/04			31/04	V
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号	特願平8-247869	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成8年(1996)9月19日	(72) 発明者	別府 達郎 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平7-338877	(72) 発明者	早瀬 修二 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平7(1995)12月26日	(72) 発明者	平岡 俊郎 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
(31) 優先権主張番号	特願平7-338940		
(32) 優先日	平7(1995)12月26日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

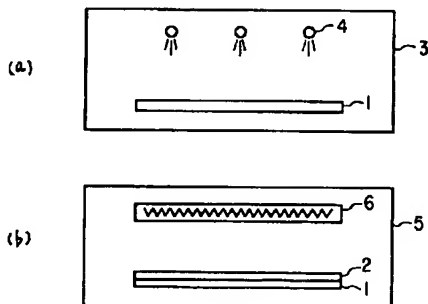
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体薄膜形成方法および太陽電池の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 大面積のシリコンで構成される半導体薄膜を容易に形成できる方法、およびこの方法を利用して大面積の太陽電池を製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式  $-(SiR^1_2)_n-$  (式中、R は水素、 $\beta$  位水素を有する炭素数2以上のアルキル基およびフェニル基、シリル基からなる群より選択される少なくとも1種) で表されるポリシランの溶液を基板上に塗布した後、熱分解してシリコンを遊離させる。

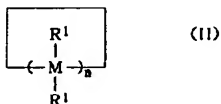
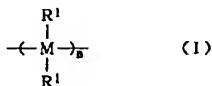




## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、熱分解して半導体を遊離させて半導体薄膜を形成する方法であって、前記半導体原料が、一般式 (I) および (II)

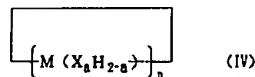
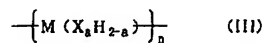
【化1】



(式中、Mはシリコンおよびゲルマニウムからなる群よ

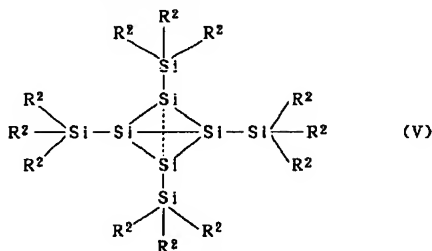
り選択され、R<sup>1</sup> は、それぞれ独立に、水素、β位水素を有する炭素数2以上のアルキル基およびフェニル基、シリル基からなる群より選択される。) で表される化合物、一般式 (III) および (VI)

【化2】



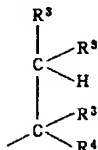
(式中、Mはシリコンおよびゲルマニウムからなる群より選択され、Xはハロゲン原子、nは4以上の整数、aは1または2である。) で表される化合物、一般式 (V)

【化3】



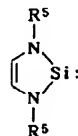
(式中、R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、下記式で表される置換または非置換のアルキル基、アリール基およびアラキル基からなる群より選択される。)

【化4】



(式中、R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～15の置換または非置換のアルキル基、炭素数6～15の置換または非置換のアリール基、および炭素数7～15の置換または非置換アラキル基からなる群より選択され、R<sup>4</sup> は炭素数1～15の置換または非置換アルキル基、炭素数6～15の置換または非置換アリール基、および炭素数7～15の置換または非置換アラキル基からなる群より選択される。) で表される化合物、ならびに一般式 (VI)

【化5】



(式中、R<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、炭素数1～15の置換または非置換のアルキル基、アリール基、およびアラキル基、ならびにケイ素数1～5の置換または非置換のシリル基からなる群より選択される。) で表される化合物からなる群より選択されることを特徴とする半導体薄膜形成方法。

【請求項2】 前記一般式 (I) ～ (VI) で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液にp型またはn型の導電型を与えるドーパント源を添加して基板上に塗布した後、熱分解して所定導電型の不純物を含む半導体を遊離させることを特徴とする半導体薄膜形成方法。

【請求項3】 前記一般式 (I) ～ (VI) で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、p型またはn型の導電型を与えるドーパント源を含む雰囲気中で熱分解して所定導電型の不純物を含む半導体を遊離させることを特徴とする半導体薄膜形成方法。



【請求項4】 1対の電極間に、i型、p型およびn型のうちいずれかの導電型を有する半導体薄膜を2層以上設けて半導体接合を形成した太陽電池を製造するにあたり、i型の半導体薄膜を形成する場合には、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を塗布した後、熱分解して半導体を遊離させる工程を採用し、p型またはn型の半導体薄膜を形成する場合には、前記一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液に所定導電型を与えるドーパント源を添加して基板上に塗布した後、熱分解するか、または前記一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、所定の導電型を与えるドーパント源を含有する雰囲気中で熱分解することにより、所定導電型を与える不純物を含有する半導体を遊離させる工程を採用し、これらの工程を繰り返して2層以上の半導体薄膜を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な半導体薄膜形成方法およびこの方法を利用した太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、IV族元素であるシリコンまたはゲルマニウムで構成される半導体薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法などの気相成長法が用いられている。しかし、これらの方法はいずれも、成膜時に減圧環境、水素炉環境などを用いるため、気密性の高い反応容器を使用することが不可欠であり、大面積の基板上に均一な半導体薄膜を形成することが困難であった。このため、半導体薄膜を有する応用製品、例えば太陽電池でも、従来比で一桁以上面積の大きいものを製造するには限界があった。

【0003】そこで、大面積の半導体薄膜を形成する方法の1つとして、湿式塗布法を用いることが考えられている。例えば特開平4-119996号公報には、基板上にシリコン源としてオクタシラキュバンなどの化合物を塗布し、このシリコン源化合物を熱分解することにより、シリコン薄膜を形成する方法が開示されている。この方法は、真空チャンバーのような大規模で高価な製造設備を必要とせず、大面積の基板上にシリコン薄膜を容易に形成するのに有利であると考えられている。

【0004】しかし、この公報に記載されたオクタシラキュバンなどの化合物は酸素に対して不安定であることが多く、空气中で容易に酸化されて変性する。また、これらの化合物は溶媒への溶解性が低いことが多く、均一な薄膜を形成することが困難である。

【0005】さらに、太陽電池などへの応用を考慮すると、p型またはn型の不純物をドーパしたシリコン薄膜

を形成する必要がある。しかし、従来は熱分解によりシリコン薄膜を形成した後に、熱拡散やイオン注入により不純物のドーピングを行っているため、大規模な装置を必要とし、工程の複雑化を招いていた。

【0006】

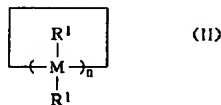
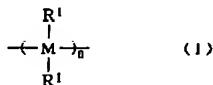
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、大面積のシリコンまたはゲルマニウムで構成される半導体薄膜を容易に形成できる方法、およびこの方法を利用して大面積の太陽電池を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体薄膜形成方法は、半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、熱分解して半導体を遊離させて半導体薄膜を形成する方法であって、前記半導体原料が、一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)

【0008】

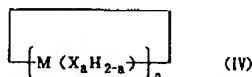
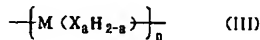
【化6】



(式中、Mはシリコンおよびゲルマニウムからなる群より選択され、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素、β位水素を有する炭素数2以上のアルキル基およびフェニル基、シリル基からなる群より選択される。)で表される化合物、一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)

【0009】

【化7】

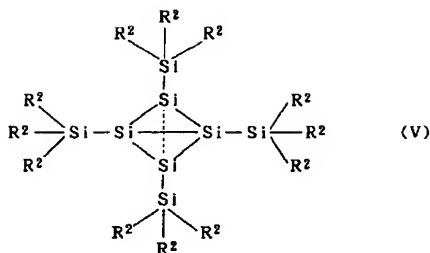


(式中、Mはシリコンおよびゲルマニウムからなる群より選択され、Xはハロゲン原子、nは4以上の整数、aは1または2である。)で表される化合物、一般式(Ⅴ)

【0010】

【化8】

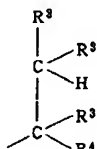




(式中、 $R^2$  は、それぞれ独立に、下記式で表される置換または非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基からなる群より選択される。)

【0011】

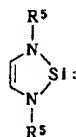
【化9】



(式中、 $R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～15の置換または非置換のアルキル基、炭素数6～15の置換または非置換のアリール基、および炭素数7～15の置換または非置換アラルキル基からなる群より選択され、 $R^4$  は炭素数1～15の置換または非置換アルキル基、炭素数6～15の置換または非置換アリール基、および炭素数7～15の置換または非置換アラルキル基からなる群より選択される。)で表される化合物、ならびに一般式(VI)

【0012】

【化10】



(式中、 $R^5$  は、それぞれ独立に、炭素数1～15の置換または非置換のアルキル基、アリール基、およびアラルキル基、ならびにケイ素数1～5の置換または非置換のシリル基からなる群より選択される。)で表される化合物からなる群より選択されるものである。

【0013】本発明における、所定導電型を有する半導体薄膜の形成方法は、前記一般式(I)～(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液にp型またはn型の導電型を与えるドーパント源を添加して基板上に塗布した後、熱分解して所定導電型の不純物を含有する半導体を遊離させるものである。

【0014】本発明における、所定導電型を有する半導体薄膜の他の形成方法は、前記一般式(I)～(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、p型またはn型の導電型を与えるドーパント源を含有する雰囲気中で熱分解して所定導電型の不純物を含有する半導体を遊離させるものである。

【0015】本発明の太陽電池の製造方法は、1対の電極間に、i型、p型およびn型のうちのいずれかの導電型を有する半導体薄膜を2層以上設けて半導体接合を形成した太陽電池を製造するにあたり、i型の半導体薄膜を形成する場合には、前記一般式(I)～(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、熱分解して半導体を遊離させる工程を採用し、p型またはn型の半導体薄膜を形成する場合には、前記一般式(I)～(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液に所定導電型を与えるドーパント源を添加して基板上に塗布した後、熱分解するか、または前記一般式(I)～(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、所定の導電型を与えるドーパント源を含有する雰囲気中で熱分解することにより、所定導電型を与える不純物を含有する半導体を遊離させる工程を採用し、これらの工程を繰り返して2層以上の半導体薄膜を形成するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明において、基板材料としては、シリコンなどの半導体、ガラス、透明電極を有するガラス、金属、セラミックス、耐熱性高分子などから選択される任意の材料を用いることができる。

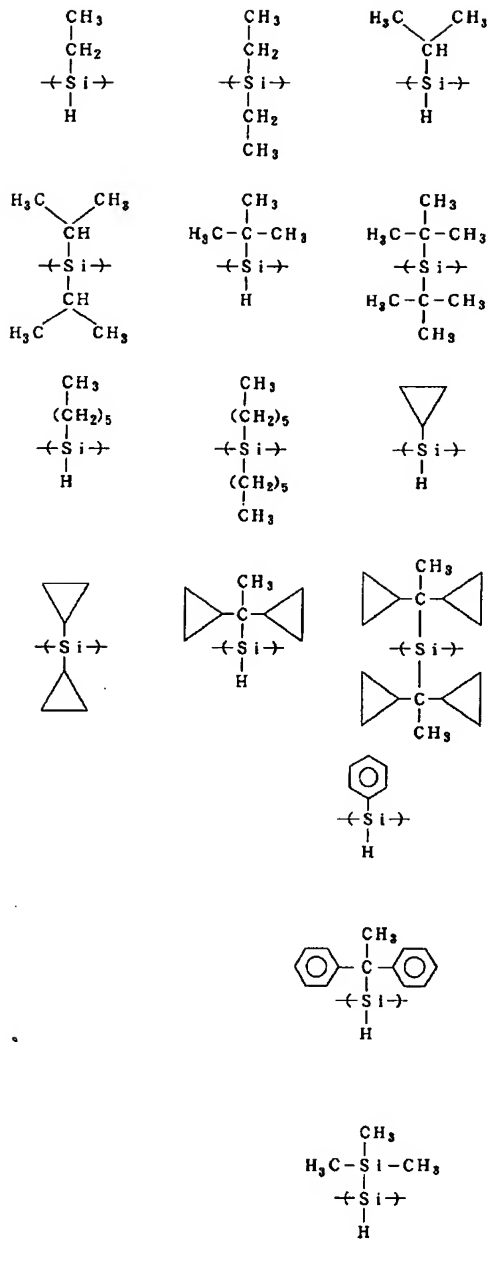
【0017】本発明において用いられる、半導体原料となる化合物について説明する。一般式(I)または(II)で表される化合物は、一次元鎖または環状構造をなすシリル系またはゲルマン系化合物である。これらの化合物は共重合体でもよいし、混合物として用いてもよい。本発明においては、室温で固体であり、有機溶媒に可溶な化合物が用いられる。このような条件を満たすためには、例えば一次元鎖構造を有するポリマーでは重合度nが3以上10000以下であることが好ましく、さらに5～30であることがより好ましい。

【0018】一般式(I)または(II)で表される化合物の具体例を以下に示す。なお、以下においては一次元鎖のポリシリルのみを示すが、環状ポリシリルでもよく、シリルをゲルマニウムに置き換えたポリゲルマンでもよいことはもちろんである。

【0019】

【化11】





【0020】  
【化12】

【0021】一般式 (III) または (IV) で表される化合



物は、シリコンまたは／およびゲルマニウムのハロゲン化合物である。これらのハロゲン化合物は、有機溶媒に可溶という条件を満たすためには、重量平均分子量が500～10万であることが好ましい。分子量が小さいと熱分解が起こらないうちに基板上から揮発するため、良好な膜が形成されにくい。分子量が上記の範囲であれば、熱分解温度での蒸気圧が比較的低く、基板からの揮発を無視できる。分子量が大きすぎると溶媒に対する溶解性が低下し、基板への塗布が困難になる。

【0022】一般式(V)で表されるシラン系化合物は、室温で固体であり、有機溶媒に可溶であり、酸化に対する安定性が高い。一般式(VI)で表されるシリレン化合物は、室温で固体であり、有機溶媒に可溶であり、酸化に対する安定性が高い。

【0023】本発明において用いられる一般式(I)～(VI)で表される化合物は有機溶媒に可溶であるので、ディッピング、スピンコーティング、スプレーコーティングなど任意の塗布法により大面積の平面または曲面を持つ基板上に塗布して均一な塗膜を形成できる。塗膜の膜厚は、数十nmであることが好ましい。この塗布工程で用いられる器具は基板の大きさに応じて任意に選択できる。また、塗布装置に関しては大気への混入を防止できれば十分であり、気相成長法の場合のような気密性の高い大規模な減圧装置は不要である。

【0024】本発明においては、基板上に塗布された化合物の塗膜を、所定の雰囲気、例えば不活性ガス雰囲気または水素などの還元雰囲気中において、その融点前後まで加熱して溶媒を蒸発させた後、熱分解反応を起こさせることにより、シリコンまたは／およびゲルマニウムを遊離させて半導体薄膜を形成する。雰囲気中の圧力は常圧(1気圧)前後でよい。また、反応生成物は排気により除去することが好ましい。加熱手段は特に限定されず、一般的な電気炉を用いてもよいし、ラビッドサーマルアニーリング法のように赤外線を照射してもよいし、レーザーアニールを行ってもよい。具体的な熱分解温度は化合物によって異なる。例えば、一般式(I)および(II)で表される化合物の場合には、200～700℃、さらに300～650℃で熱分解を実施することが好ましい。一般式(III)および(IV)で表される化合物の場合には、約250℃～約1300℃の範囲で熱分解が起こるが、300～500℃で熱分解を実施することが好ましい。一般式(V)および(VI)で表される化合物の場合には、300～700℃で熱分解を実施することが好ましい。昇温速度は5℃/min程度に設定される。反応時間は10分～10時間で十分である。ただし、場合によっては昇温せず、一定温度での熱分解を行ってもよい。

【0025】この熱分解反応により、半導体原料の側鎖に導入されている置換基の脱離反応が起こる。例えば、β位水素を有する炭素数2以上のアルキル基を有する化

合物ではβ脱離反応が起こり、フェニル基を有する化合物ではラジカル脱離が起こる。このような熱分解反応によりシリコンまたはゲルマニウムの多結晶薄膜を形成できる。また、紫外線照射による分解を併用し、熱分解温度を低下させればアモルファス薄膜を形成できる。なお、これらの薄膜は、IV族元素以外に若干の水素を含むものである。

【0026】シラン系化合物とゲルマン系化合物との混合物の溶液、またはシランの繰返し単位とゲルマンの繰返し単位とを有する共重合体の溶液を塗布し、熱分解させることにより、シリコンとゲルマニウムとの混合半導体薄膜を形成することもできる。なお、シリコンとゲルマニウムとの組成を制御するには前者の方法の方が好ましい。

【0027】上記のような本発明の方法を実施するための装置を図1～図3に模式的に示す。図1(a)に示すように、ノズル4を備えた塗布装置3内に基板1を入れて、塗布装置3内への大気混入を防止するために窒素ガス雰囲気とした後、ノズル4から半導体原料の溶液を噴霧して基板1上に塗布する。この場合、ノズル形状および噴霧時間を適宜設定することにより、基板1上に塗布される溶液の量を制御することができる。次に、図1(b)に示すように、半導体原料の溶液が塗布された基板1を水素炉5に入れ、水素を主体とする還元性ガス雰囲気中でヒーター6により基板1を加熱して半導体原料を熱分解させ、基板1上に半導体薄膜2を形成する。なお、ヒーター6としては赤外線ヒーター、抵抗加熱ヒーターなどを用いることができる。

【0028】図2に示すように、水素炉5内に基板1を入れ、基板1上にノズル4から半導体原料の溶液を直接噴霧して基板1上に塗布し、基板1をヒーター6によって加熱し、半導体原料を熱分解することにより半導体薄膜を形成することもできる。

【0029】また、図3はフレキシブルな基板を用いて連続的に半導体薄膜を製造するための装置を示すものである。フレキシブルな基板1は供給ロール11から供給されて原料容器7内の半導体原料溶液8に浸漬される。基板1は送りロール12、12により水素炉5へ送られる。水素炉5内でヒーター6により加熱されて半導体原料の熱分解が行われ、基板1上に半導体薄膜が形成される。その後、基板1は巻き取りロール13に巻き取られる。このようにしてフレキシブルな基板上に連続的に半導体薄膜を形成することができる。

【0030】本発明においては、p型またはn型の導電型を与えるドーパント源を用いることにより、所定導電型の半導体薄膜を形成することもできる。その方法としては以下のような2つの方法を用いることができる。すなわち、(1)一般式(I)～(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液にp型またはn型の導電型を与えるドーパント源を添加して基板上



に塗布した後、熱分解して所定導電型の不純物を含有する半導体を遊離させる方法、および(2)一般式(I)~(VI)で表される化合物からなる群より選択される半導体原料の溶液を基板上に塗布した後、p型またはn型の導電型を与えるドーパント源を含有する雰囲気中で熱分解して所定導電型の不純物を含有する半導体を遊離させる方法である。これらの方法を実施するための装置および反応条件は、先に記載したのと同様でよい。

【0031】これらの方法において、p型不純物としては一般的にホウ素(B)が、n型不純物としてはリン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)が用いられる。(1)の方法では、ドーパント源として不純物元素のアルキル化合物、または分子内に不純物元素とSiとの結合を有する化合物が用いられる。(2)の方法では、ドーパント源として不純物元素のアルキル化合物、分子内に不純物元素とSiとの結合を有する化合物、または不純物元素の水素化合物が用いられる。半導体原料に対するドーパント源の添加量は、形成すべき半導体薄膜に必要な不純物濃度によるが、一般的には、原料中の全ケイ素原子数に対する不純物元素の原子数が0.1~10%であることが好ましい。

【0032】p型不純物のアルキル化合物としては、例えば $\text{BPh}_3$ 、 $\text{BMePh}_2$ 、 $\text{B}(\text{t-Bu})_3$ などが挙げられる。p型不純物とSiとの結合を有する化合物としては、 $\text{B}(\text{SiMe}_3)_3$ 、 $\text{PhB}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{B}(\text{SiMe}_3)$ などが挙げられる。p型不純物の水素化合物としては例えばジボランなどが挙げられる。

【0033】n型不純物のアルキル化合物としては、例えば $\text{PPh}_3$ 、 $\text{PMePh}_2$ 、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、 $\text{AsPh}_3$ 、 $\text{AsMePh}_2$ 、 $\text{As}(\text{t-Bu})_3$ 、 $\text{SbPh}_3$ 、 $\text{SbMePh}_2$ 、 $\text{Sb}(\text{t-Bu})_3$ などが挙げられる。n型不純物とSiとの結合を有する化合物としては、 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 、 $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ 、C

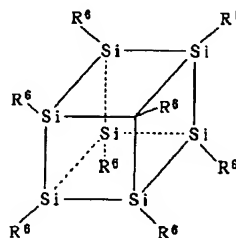
$\text{l}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ 、 $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ 、 $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{As}(\text{SiMe}_3)$ 、 $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 、 $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)$ などが挙げられる。n型不純物の水素化合物としては例えばホスフィン、アルシンなどが挙げられる。

【0034】上記のドーパント源のうち、特にB-Si結合を有する化合物またはP(AsもしくはSb)-Si結合を有する化合物を用いた場合、これらの化合物中には不純物とCとの結合が少ないため、形成される半導体薄膜中に取り込まれるCの量を抑制することができ、半導体薄膜の電気的特性を改善できる。

【0035】なお、ドーパント源としてB-Si結合を有する化合物またはP(AsもしくはSb)-Si結合を有する化合物を用いる場合、シリコン源となる化合物として、下記一般式で表されるオクタシラキュバンを用いることもできる。

【0036】

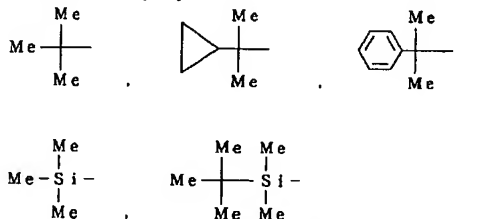
【化13】



置換基 $\text{R}^6$ の具体例としては下記に示すようなものが挙げられる。

【0037】

【化14】



【0038】これらの置換基のうち、特にトリメチルシリル基( $\text{Me}_3\text{Si}-$ )を有するオクタシラキュバンは有機溶媒に対する溶解性が良好であるため好ましい。さらに、本発明においては上述したような半導体薄膜の形成方法を利用して大面積の太陽電池を製造することができる。すなわち、太陽電池は1対の電極間にi型、p型およびn型のうちいずれかの導電型を有する半導体薄膜

を2層以上設けて半導体接合を形成した構造を有するので、上述した方法を繰り返し返して2層以上の半導体薄膜を形成することにより、p-n、p-i-n、i-p、i-nなどの半導体接合を実現することができる。

【0039】本発明の方法により太陽電池を製造する場合、例えば図3に示したような原料容器と水素炉の組み合わせを複数セット連結することにより、多層の半導体



薄膜を一貫した連続工程で積層成膜でき、大面積の太陽電池の製造に有利である。

【0040】以上のように、本発明では最初に半導体原料の溶液を塗布し、その後に熱分解により半導体を遊離させるので、基板が大面積であっても均一な半導体薄膜を形成でき、さらにこのような方法を利用して大面積の太陽電池を製造できる。

【0041】なお、本発明の方法は太陽電池の製造を主目的に開発されたが、大面積のアモルファスシリコンTFTの製造にも有効なことは明らかである。また、本発明の方法は曲面を持つ基板に対しても適用可能であることから、他の分野への応用も期待できる。

【0042】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例1

テトラヒドロフラン中にジクロロシランを溶解し、金属リチウムを加えて所定の重合条件で重合させて $-(SiH_2)_n-$ で表される一次元鎖ポリシランを合成し、固体として析出させた。得られた一次元鎖ポリシランは、 $n$ が5~15のポリシランの混合物であった。このポリシランは室温では固体であり、キシレンなどの有機溶媒に溶解する。

【0043】このポリシランをキシレンに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、キシレンを蒸発させ、さらに650℃でポリシランを熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上に多結晶シリコンの薄膜が形成されていることが確認された。

【0044】また、水素を $2m^2/min$ の流量で流して圧力を $1atm$ に設定し、KrFエキシマレーザを使用して10Jの出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を350℃に下げた場合には、アモルファスシリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0045】次に、上記と同様な塗布工程の後、熱分解によりシリコンを遊離させる工程をジボランを含有する水素雰囲気中で実施した結果、p型シリコン薄膜を形成できることが確認された。また、上記と同様な塗布工程の後、熱分解によりシリコンを遊離させる工程をアルシンを含有する水素雰囲気中で実施した結果、n型シリコン薄膜を形成できることが確認された。なお、アルシンの代わりにホスフィンを用いてもよい。

【0046】さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を利用して図4に示す太陽電池を作製した。図4において、ガラス基板21上には、酸化錫( $SnO_2$ )または酸化インジウム錫(ITO)からなる透明電極22が形成されている。この透明電極22上には、透明電極22の一部が露出するようにポリシラン溶液を塗布し熱分解する工程を繰り返すことにより、厚さ0.1 $\mu m$ のp型アモルファスシリコン層23、厚さ0.5 $\mu m$ のア

ンドープ(i型)アモルファスシリコン層24、および厚さ0.1 $\mu m$ のn型アモルファスシリコン層25が順次積層されている。さらに、n型アモルファスシリコン層25上にはアルミニウム電極26が、露出した透明電極22上にはアルミニウム電極27がそれぞれ形成されている。

【0047】得られた太陽電池について、光起電力を測定して変換効率を求めた結果、7.8%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池に比べて遜色のない変換効率を得られることが確認された。

#### 【0048】実施例2

Arで満たされた反応容器に1Lのトルエンを加え、この中に細かく裁断した金属Na2.2モルを加えた。1モルのジエチルジクロロシランと0.05モルのトリエチルクロロシランとの混合液を100mLのトルエンで希釈した溶液を上記反応容器に1時間にわたって滴下した。この際、反応温度が100℃を越えないように滴下速度をコントロールした。滴下終了後、さらに2時間、110℃で反応させた。その後、未反応の金属をエタノールで処理した後、一次元鎖ポリシランをエタノール中に沈殿させた。このポリシランは $-(SiEt_2)_n-$ で表され、分子量は約3000であった。

【0049】このポリシランをキシレンに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、キシレンを蒸発させ、さらに450℃でポリシランを熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上に多結晶シリコンの薄膜が形成されていることが確認された。

【0050】また、水素を $2m^2/min$ の流量で流して圧力を $1atm$ に設定し、KrFエキシマレーザを使用して10Jの出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を350℃に下げた場合には、アモルファスシリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0051】また、実施例1と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、これらの方法を繰り返し、n型シリコン薄膜およびp型シリコン薄膜を積層してnp接合を形成した結果、光起電力特性を示すことが確認された。

【0052】なお、置換基Rが $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C(CH_3)Ph_2$ または $-C(CH_3)(cyclopropyl)_2$ であるポリシランを用いた場合にも良好な結果が得られた。

#### 【0053】実施例3

シリコン源となる化合物として $-(SiEtPh)_n-$ で表される一次元鎖ポリシラン(分子量約5000)を用いた。このポリシランは室温では固体であり、キシレンなどの有機溶媒に溶解する。

【0054】このポリシランをキシレンに溶解した溶液



を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、キシレンを蒸発させ、さらに450℃でポリシランを熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上に多結晶シリコンの薄膜が形成されていることが確認された。

【0055】また、水素を2 $\text{m}^2/\text{min}$ の流量で流して圧力を1 $\text{atm}$ に設定し、KrFエキシマレーザを使用して10Jの出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を370℃に下げた場合には、アモルファスシリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0056】また、実施例1と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を繰り返して適用することにより多層のシリコン薄膜を形成し、図5に示す太陽電池を作製した。図5において、ステンレス基板31上には、モリブデン電極32が形成されている。このモリブデン電極32上には、厚さ0.1 $\mu\text{m}$ のp型アモルファスシリコン層33、厚さ0.4 $\mu\text{m}$ のi型アモルファスシリコン層34、および厚さ0.1 $\mu\text{m}$ のp型アモルファスシリコン層35が順次形成されている。さらに、p型アモルファスシリコン層35上にはITO電極36およびアルミニウム電極37が順次形成されている。

【0057】得られた太陽電池について、光起電力を測定して変換効率を求めた結果、8.3%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池に比べて遜色のない変換効率を得られることが確認された。

#### 【0058】実施例4

シリコン源となる化合物として $(\text{Si}(\text{t-Bu})_2)_n$  ( $n$ は3または4)で表される環状ポリシランを用いた。この環状ポリシランは室温では固体であり、トルエンなどの有機溶媒に溶解する。

【0059】この環状ポリシランをトルエンに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、トルエンを蒸発させ、さらに430℃で環状ポリシランを熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上に多結晶シリコンの薄膜が形成されていることが確認された。

【0060】また、水素を2 $\text{m}^2/\text{min}$ の流量で流して圧力を1 $\text{atm}$ に設定し、KrFエキシマレーザを使用して10Jの出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を350℃に下げた場合には、アモルファスシリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0061】また、実施例1と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を繰り返して適用することにより多層のシリコン薄膜を形成し、図6に示す太陽電池を作製した。図6に

おいて、アルミナ基板41上には、 $\text{SiO}_2$ 膜42および $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜43が順次積層されている。この $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜43上に、厚さ10 $\mu\text{m}$ のボロン添加のp型多結晶シリコン層44が形成されている。このp型多結晶シリコン層44にリン拡散を行うことによりn型拡散層45が形成されている。このn型拡散層45上にITO電極46が形成されている。さらに、メサエッチング後に露出したp型多結晶シリコン層44上にアルミニウム電極47が形成されている。この素子においても、太陽電池特性が観測された。

#### 【0062】実施例5

ゲルマニウム源となる化合物として $(\text{GeEt}_2)_n$ で表される一次元鎖ポリゲルマン(分子量約300)または環状ポリゲルマンを用いた。これらの化合物は室温では固体であり、キシレンなどの有機溶媒に溶解する。

【0063】これらのポリゲルマンをキシレンに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、キシレンを蒸発させ、さらに550℃でポリゲルマンを熱分解させてゲルマニウムを遊離させた。この結果、基板上に多結晶ゲルマニウムの薄膜が形成されていることが確認された。

【0064】また、水素を2 $\text{m}^2/\text{min}$ の流量で流して圧力を1 $\text{atm}$ に設定し、KrFエキシマレーザを使用して10Jの出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を200℃に下げた場合には、アモルファスゲルマニウムの薄膜を形成できることが確認された。

#### 【0065】実施例6

シリコン源となる化合物として $(\text{SiH}_2)_n$ で表される一次元鎖ポリシラン(分子量約1000)または環状ポリシランを用い、ゲルマニウム源となる化合物として $(\text{GeH}_2)_n$ で表される一次元鎖ポリゲルマン(分子量約1000)または環状ポリゲルマンを用いた。これらの化合物は室温では固体であり、キシレンなどの有機溶媒に溶解する。

【0066】これらのポリシランおよびポリゲルマンをそれぞれ独立にキシレンに溶解した溶液を、所定の混合割合でシリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、キシレンを蒸発させ、さらに650℃でポリシランおよびポリゲルマンを熱分解させてシリコンおよびゲルマニウムを遊離させた。この結果、基板上に原料モル比にはほぼ対応する多結晶シリコン-ゲルマニウムの薄膜が形成されていることが確認された。

【0067】また、水素を2 $\text{m}^2/\text{min}$ の流量で流して圧力を1 $\text{atm}$ に設定し、KrFエキシマレーザを使用して10Jの出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を350℃に下げた場合には、アモルファスシリコン-ゲルマニウムの薄膜を形成できることが確認された。



【0068】以上のような方法を組み合わせてSi薄膜およびSiGe混合薄膜を積層し、それぞれの層にドナーおよびアクセプターを添加してnp接合を形成した結果、太陽電池特性を示すことが明らかになった。

#### 【0069】実施例7

シリコン源となる化合物として $-(SiHPh)_3-$ で表される一次元鎖ポリシラン（分子量約12000）、およびn型不純物源となる化合物として $P(SiMe_3)_3$ を用いた。これらの化合物の混合物のトルエン溶液を石英基板上にスピコートした後、70℃で1時間真空乾燥した。次いで、アルゴンと水素との混合気流下において、300℃で1時間、700℃で1時間加熱して、原料を熱分解させた。この結果、リンがドーパされたシリコン薄膜が形成された。

#### 【0070】実施例8

シリコン源となるハロゲン化物としてパークロロシランと呼ばれる化合物の1種である $Si_5Cl_{12}$ を用いた。この化合物は、融点が345℃であり、石油エーテルなどの有機溶媒に溶解する。

【0071】この $Si_5Cl_{12}$ を石油エーテルに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、石油エーテルを蒸発させ、さらに450℃で $Si_5Cl_{12}$ を熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上にアモルファスシリコンの薄膜が形成されていることが確認された。また、加熱温度を上げることにより多結晶シリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0072】次に、上記と同様な塗布工程の後、熱分解によりシリコンを遊離させる工程をジボランを含有する水素雰囲気中で実施した結果、p型シリコン薄膜を形成できることが確認された。また、上記と同様な塗布工程の後、熱分解によりシリコンを遊離させる工程をアルシンを含有する水素雰囲気中で実施した結果、n型シリコン薄膜を形成できることが確認された。なお、アルシンの代わりにホスフィンを用いてもよい。

【0073】さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を利用して図4に示す太陽電池を作製した。得られた太陽電池について、光起電力を測定して変換効率を求めた結果、8.5%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池に比べて遜色のない変換効率を得られることが確認された。

#### 【0074】実施例9

シリコン源となるハロゲン化物として $Si_5Cl_{14}$ を用いた。この化合物は、融点が320℃であり、石油エーテルなどの有機溶媒に溶解する。

【0075】この $Si_5Cl_{14}$ を石油エーテルに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、石油エーテルを蒸発させ、さらに440℃で

$Si_5Cl_{14}$ を熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上にアモルファスシリコンの薄膜が形成されていることが確認された。また、加熱温度を上げることにより多結晶シリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0076】また、実施例8と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、これらの方法を繰り返し、n型シリコン薄膜およびp型シリコン薄膜を積層してnp接合を形成した結果、光起電力特性を示すことが確認された。

#### 【0077】実施例10

シリコン源となるハロゲン化物として実施例8で用いたのと同じ $Si_5Cl_{12}$ を用いた。この $Si_5Cl_{12}$ を、融点近傍の温度で機械的操作により、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、石油エーテルを蒸発させ、さらに450℃で $Si_5Cl_{12}$ を熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上にアモルファスシリコンの薄膜が形成されていることが確認された。また、加熱温度を上げることにより多結晶シリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0078】また、実施例8と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を繰り返して適用することにより多層のシリコン薄膜を形成し、図5に示す太陽電池を作製した。得られた太陽電池について、光起電力を測定して変換効率を求めた結果、14%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池に比べて遜色のない変換効率を得られることが確認された。

#### 【0079】実施例11

シリコン源となるハロゲン化物として実施例9で用いたのと同じ $Si_5Cl_{14}$ を用いた。この $Si_5Cl_{14}$ を、融点近傍の温度で機械的操作により、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、石油エーテルを蒸発させ、さらに440℃で $Si_5Cl_{14}$ を熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上にアモルファスシリコンの薄膜が形成されていることが確認された。また、加熱温度を上げることにより多結晶シリコンの薄膜を形成できることが確認された。

【0080】また、実施例8と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を繰り返して適用することにより多層のシリコン薄膜を形成し、図6に示す太陽電池を作製した。この案子においても、太陽電池特性が観測された。

#### 【0081】実施例12

ゲルマニウム源となるハロゲン化物として $Ge_5Cl_{12}$



を用いた。この化合物は、石油エーテルなどの有機溶媒に溶解する。この $\text{Ge}_5\text{Cl}_{12}$ を石油エーテルに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、石油エーテルを蒸発させ、さらに400℃で $\text{Ge}_5\text{Cl}_{12}$ を熱分解させてゲルマニウムの薄膜が形成されていることが確認された。また、紫外線照射を加えて熱分解温度を下げた場合には、アモルファスゲルマニウムの薄膜を形成できることが確認された。

#### 【0082】実施例13

シリコン源となるハロゲン化合物として $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ を用いた。この $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ を、融点近傍の温度で機械的操作により、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、石油エーテルを蒸発させ、さらに440℃で $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ を熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上にアモルファスシリコンの薄膜が形成されていることが確認された。また、加熱温度を上げることにより多結晶シリコンの薄膜を形成できることが確認された。

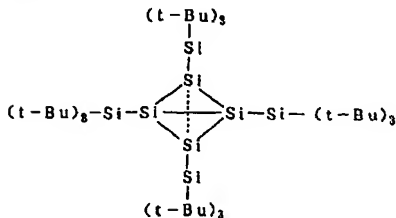
【0083】また、実施例8と同様な方法を用いることによりp型またはn型のシリコン薄膜を形成できることが確認された。さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を繰り返して適用することにより多層のシリコン薄膜を形成し、図6に示す太陽電池を作製した。この素子においても、太陽電池特性が観測された。

#### 【0084】実施例14

シリコン源として下記化学式で示されるシラン系化合物をキシレンに溶解した溶液を、シリコン基板、石英基板、ガラス基板またはステンレスフォイル上に塗布した。これらの基板を水素炉に入れ、キシレンを蒸発させ、さらに650℃でシラン系化合物を熱分解させてシリコンを遊離させた。この結果、基板上に多結晶シリコンの薄膜が形成されていることが確認された。

#### 【0085】

#### 【化15】



【0086】また、水素を $2\text{m}^3/\text{min}$ の流量で流して圧力を $1\text{atm}$ に設定し、KrFエキシマレーザーを使用して $10\text{J}$ の出力で紫外線照射を加えて熱分解温度を $350^\circ\text{C}$ に下げた場合には、アモルファスシリコンの

薄膜を形成できることが確認された。

【0087】次に、上記と同様な塗布工程の後、熱分解によりシリコンを遊離させる工程をジボランを含有する水素雰囲気中で実施した結果、p型シリコン薄膜を形成できることが確認された。また、上記と同様な塗布工程の後、熱分解によりシリコンを遊離させる工程をアルシンを含有する水素雰囲気中で実施した結果、n型シリコン薄膜を形成できることが確認された。なお、アルシンの代わりにホスフィンを用いてもよい。

【0088】さらに、以上のようなシリコン薄膜の形成方法を利用して図4に示す太陽電池を作製した。得られた太陽電池について、光起電力を測定して変換効率を求めた結果、8.5%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池に比べて遜色のない変換効率を得られることが確認された。

【0089】同様に、図5に示す太陽電池を作製した。得られた太陽電池について、光起電力を測定して変換効率を求めた結果、8.3%であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池に比べて遜色のない変換効率を得られることが確認された。

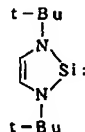
【0090】同様に、図6に示す太陽電池を作製した。この素子においても、太陽電池特性が観測された。

#### 実施例15

シリコン源となる化合物として下記化学式で示されるシリレン系化合物、およびn型不純物源となる化合物として $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ を用いた。これらの化合物の混合物のトルエン溶液を石英基板上にスピコートした後、70℃で1時間真空乾燥した。次いで、アルゴンと水素との混合気流下において、300℃で1時間、600℃で1時間加熱して、原料を熱分解させた。この結果、リンがドーパされたシリコン薄膜が形成された。

#### 【0091】

#### 【化16】



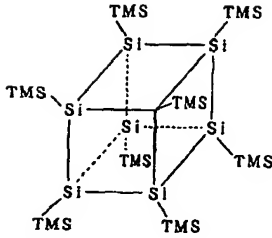
#### 【0092】実施例16

シリコン源となる化合物として下記化学式で示されるトリメチルシリル基(TMS)を有するオクタシラキューバ化合物、およびn型不純物源となる化合物として $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ を用いた。これらの化合物の混合物のトルエン溶液を石英基板上にスピコートした後、70℃で1時間真空乾燥した。次いで、アルゴンと水素との混合気流下において、300℃で1時間、600℃で1時間加熱して、原料を熱分解させた。この結果、リンがドーパされたシリコン薄膜が形成された。

#### 【0093】



【化17】



【0094】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の方法を用いれば、半導体原料の溶液の塗布および熱分解という2つの工程を採用することにより、大面積のシリコンまたはゲルマニウムで構成される半導体薄膜を容易に形成でき、さらにこの方法を利用して大面積の太陽電池を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するための装置の一例を示す模式図。

【図2】本発明の方法を実施するための装置の他の例を示す模式図。

【図3】本発明の方法を実施するための装置のさらに他の例を示す模式図。

【図4】本発明の実施例において製造された太陽電池の一例を示す断面図。

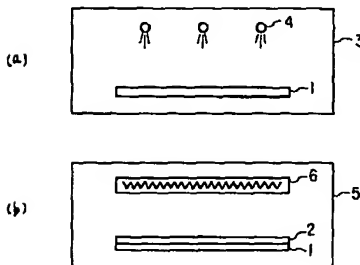
【図5】本発明の実施例において製造された太陽電池の他の例を示す断面図。

【図6】本発明の実施例において製造された太陽電池のさらに他の例を示す断面図。

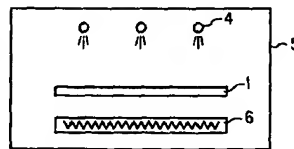
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…半導体薄膜
- 3…塗布装置
- 4…ノズル
- 5…水素炉
- 6…ヒーター
- 7…原料容器
- 8…半導体原料溶液
- 11…供給ロール
- 12…送りロール
- 13…巻き取りロール
- 21…ガラス基板
- 22…透明電極
- 23…p型アモルファスシリコン層
- 24…アンドープ(i型)アモルファスシリコン層
- 25…n型アモルファスシリコン層
- 26…アルミニウム電極
- 27…アルミニウム電極
- 31…ステンレス基板
- 32…モリブデン電極
- 33…p型アモルファスシリコン層
- 34…i型アモルファスシリコン層
- 35…p型アモルファスシリコン層
- 36…ITO電極
- 37…アルミニウム電極
- 41…アルミナ基板
- 42… $\text{SiO}_2$ 膜
- 43… $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜
- 44…p型多結晶シリコン層
- 45…n型拡散層
- 46…ITO電極
- 47…アルミニウム電極

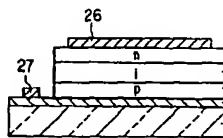
【図1】



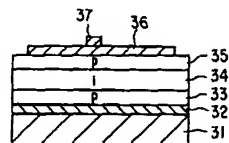
【図2】



【図4】

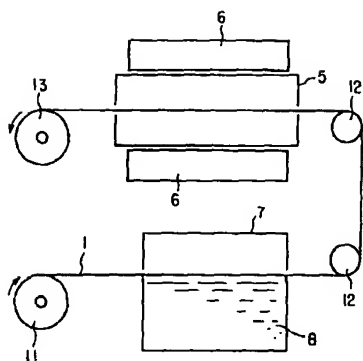


【図5】

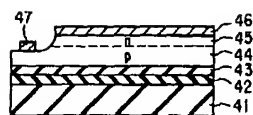




【図3】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 鎌田 敦之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 佐野 健二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内